

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-279972

(43)Date of publication of application : 27.09.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/02  
H01M 4/04  
H01M 4/38  
H01M 4/64  
H01M 10/40

(21)Application number : 2001-080568

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

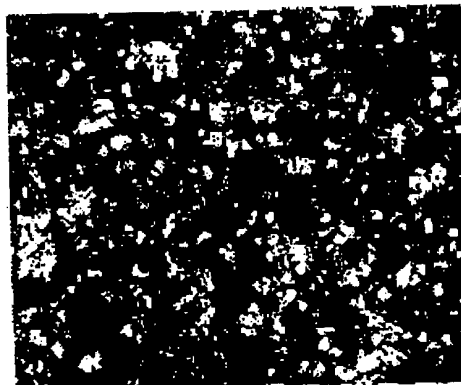
(22)Date of filing : 21.03.2001

(72)Inventor : TAMURA NOBUYUKI  
OSHITA RYUJI  
FUJIMOTO MASAHISA  
FUJITANI SHIN  
JINNO MARUO

(54) ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, AND THE LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrode for lithium secondary battery, having a large discharge capacity and superior charging and discharging cycle characteristics.

SOLUTION: In this electrode for lithium secondary battery, an active material film formed mainly of a metal alloyed with Li is stackingly formed on a substrate formed of a metal which is not alloyed with Li. The value of (surface roughness Ra of active material film)-(surface roughness Ra of substrate) is 0.1  $\mu\text{m}$  or larger.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of extinction of right]

... 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103 104 105 106 107 108 109 110 111 112 113 114 115 116 117 118 119 120 121 122 123 124 125 126 127 128 129 130 131 132 133 134 135 136 137 138 139 140 141 142 143 144 145 146 147 148 149 150 151 152 153 154 155 156 157 158 159 160 161 162 163 164 165 166 167 168 169 170 171 172 173 174 175 176 177 178 179 180 181 182 183 184 185 186 187 188 189 190 191 192 193 194 195 196 197 198 199 200 201 202 203 204 205 206 207 208 209 210 211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222 223 224 225 226 227 228 229 230 231 232 233 234 235 236 237 238 239 240 241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254 255 256 257 258 259 260 261 262 263 264 265 266 267 268 269 270 271 272 273 274 275 276 277 278 279 280 281 282 283 284 285 286 287 288 289 290 291 292 293 294 295 296 297 298 299 300 301 302 303 304 305 306 307 308 309 310 311 312 313 314 315 316 317 318 319 320 321 322 323 324 325 326 327 328 329 330 331 332 333 334 335 336 337 338 339 340 341 342 343 344 345 346 347 348 349 350 351 352 353 354 355 356 357 358 359 360 361 362 363 364 365 366 367 368 369 370 371 372 373 374 375 376 377 378 379 380 381 382 383 384 385 386 387 388 389 390 391 392 393 394 395 396 397 398 399 400 401 402 403 404 405 406 407 408 409 410 411 412 413 414 415 416 417 418 419 420 421 422 423 424 425 426 427 428 429 430 431 432 433 434 435 436 437 438 439 440 441 442 443 444 445 446 447 448 449 450 451 452 453 454 455 456 457 458 459 460 461 462 463 464 465 466 467 468 469 470 471 472 473 474 475 476 477 478 479 480 481 482 483 484 485 486 487 488 489 490 491 492 493 494 495 496 497 498 499 500 501 502 503 504 505 506 507 508 509 510 511 512 513 514 515 516 517 518 519 520 521 522 523 524 525 526 527 528 529 530 531 532 533 534 535 536 537 538 539 540 541 542 543 544 545 546 547 548 549 550 551 552 553 554 555 556 557 558 559 560 561 562 563 564 565 566 567 568 569 570 571 572 573 574 575 576 577 578 579 580 581 582 583 584 585 586 587 588 589 590 591 592 593 594 595 596 597 598 599 600 601 602 603 604 605 606 607 608 609 610 611 612 613 614 615 616 617 618 619 620 621 622 623 624 625 626 627 628 629 630 631 632 633 634 635 636 637 638 639 640 641 642 643 644 645 646 647 648 649 650 651 652 653 654 655 656 657 658 659 660 661 662 663 664 665 666 667 668 669 670 671 672 673 674 675 676 677 678 679 680 681 682 683 684 685 686 687 688 689 690 691 692 693 694 695 696 697 698 699 700 701 702 703 704 705 706 707 708 709 710 711 712 713 714 715 716 717 718 719 720 721 722 723 724 725 726 727 728 729 730 731 732 733 734 735 736 737 738 739 740 741 742 743 744 745 746 747 748 749 750 751 752 753 754 755 756 757 758 759 760 761 762 763 764 765 766 767 768 769 770 771 772 773 774 775 776 777 778 779 780 781 782 783 784 785 786 787 788 789 790 791 792 793 794 795 796 797 798 799 800 801 802 803 804 805 806 807 808 809 810 811 812 813 814 815 816 817 818 819 820 821 822 823 824 825 826 827 828 829 830 831 832 833 834 835 836 837 838 839 840 841 842 843 844 845 846 847 848 849 850 851 852 853 854 855 856 857 858 859 860 861 862 863 864 865 866 867 868 869 870 871 872 873 874 875 876 877 878 879 880 881 882 883 884 885 886 887 888 889 890 891 892 893 894 895 896 897 898 899 900 901 902 903 904 905 906 907 908 909 910 911 912 913 914 915 916 917 918 919 920 921 922 923 924 925 926 927 928 929 930 931 932 933 934 935 936 937 938 939 940 941 942 943 944 945 946 947 948 949 950 951 952 953 954 955 956 957 958 959 960 961 962 963 964 965 966 967 968 969 970 971 972 973 974 975 976 977 978 979 980 981 982 983 984 985 986 987 988 989 990 991 992 993 994 995 996 997 998 999 1000 1001 1002 1003 1004 1005 1006 1007 1008 1009 1010 1011 1012 1013 1014 1015 1016 1017 1018 1019 1020 1021 1022 1023 1024 1025 1026 1027 1028 1029 1030 1031 1032 1033 1034 1035 1036 1037 1038 1039 1040 1041 1042 1043 1044

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-279972  
(P2002-279972A)

(43) 公開日 平成14年9月27日 (2002.9.27)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	サーチコード (参考)
H 0 1 M	4/02	H 0 1 M	4/02 D 5 H 0 1 7
	4/04		4/04 A 5 H 0 2 9
	4/38		4/38 Z 5 H 0 5 0
	4/64		4/64 A
	10/40		10/40 Z
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 10 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-80568 (P2001-80568)

(22) 出願日 平成13年3月21日 (2001.3.21)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 田村 宜之

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 大下 竜司

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(74) 代理人 100095382

弁理士 目次 誠 (外1名)

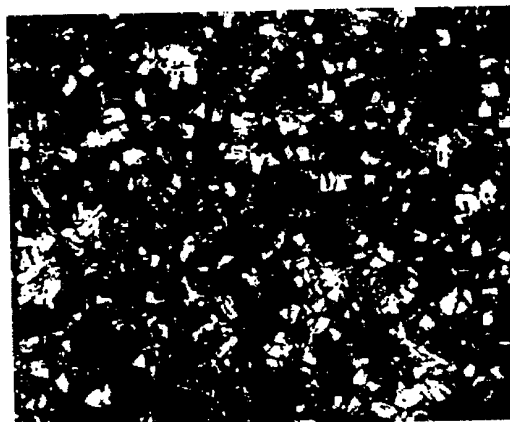
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用電極及びリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 放電容量が大きく、かつ充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池用電極を得る。

【解決手段】 Li と合金化しない金属からなる基板上に、Li と合金化する金属を主成分とする活物質薄膜を堆積して形成したリチウム二次電池用電極であり、(活物質薄膜の表面粗さ  $R_a$ ) - (基板の表面粗さ  $R_a$ ) の値が  $0.1 \mu m$  以上であることを特徴としている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Liと合金化しない金属からなる基板の上に、Liと合金化する金属を主成分とする活物質薄膜を堆積して形成したリチウム二次電池であって、

（活物質薄膜の表面粗さRa）－（基板の表面粗さRa）の値が0.1μm以上であることを特徴とするリチウム二次電池用電極。

【請求項2】 活物質薄膜の表面粗さRaが0.2μm以上であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項3】 活物質薄膜の（表面積／正射影投影面積）の比が1.5以上であることを特徴とする請求項1または2に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項4】 前記活物質薄膜の形成方法が、電解めっき法、無電解めっき法、スパッタリング法、または蒸着法であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項5】 前記活物質薄膜の形成方法が、めっき法であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項6】 前記活物質薄膜が錫または錫合金から形成されていることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項7】 前記基板が銅箔であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項8】 前記銅箔が電解銅箔であることを特徴とする請求項7に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項9】 前記基板と前記活物質薄膜の界面に、前記基板成分と前記活物質成分の混合相が形成されていることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項10】 前記混合相が、活物質薄膜形成後の熱処理によって形成されていることを特徴とする請求項9に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項11】 請求項1～10のいずれか1項に記載の電極からなる負極と、正極と、非水電解質とを備えることを特徴とするリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池用電極及びこれを用いたリチウム二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、研究開発が盛んに行われているリチウム二次電池は、用いられる電極により充放電電圧、充放電サイクル寿命特性、保存特性などの電池特性が大きく左右される。このことから、電極活物質を改善することにより、電池特性の向上が図られている。

【0003】負極活物質としてリチウム金属を用いる

と、重量当り及び体積当りともに高いエネルギー密度の電池を構成することができるが、充電時にリチウムがデンドライト状に析出し、内部短絡を引き起こすという問題があった。

【0004】これに対し、充電の際に電気化学的にリチウムと合金化するアルミニウム、シリコン、錫などを電極として用いるリチウム二次電池が報告されている（SolidState Ionics, 113-115, p57(1998)）。

【0005】

10 【発明が解決しようとする課題】本出願人は、リチウム二次電池用電極として、銅箔などの集電体の上に電解めっき法などによりリチウムと合金化する錫などの薄膜を堆積した電極が、放電容量が大きく、比較的良好なサイクル特性を示すことを見出している。

【0006】しかしながら、実用的なリチウム二次電池用電極とするためには、さらにサイクル特性を改善することが必要である。本発明の目的は、放電容量が大きく、かつ充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池用電極及びこれを用いたリチウム二次電池を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、Liと合金化しない金属からなる基板の上に、Liと合金化する金属を主成分とする活物質薄膜を堆積して形成したリチウム二次電池用電極であり、（活物質薄膜の表面粗さRa）－（基板の表面粗さRa）の値が0.1μm以上であることを特徴としている。

【0008】本発明においては、（活物質薄膜の表面粗さRa）－（基板の表面粗さRa）の値が0.1μm以上であり、好ましくは0.2μm以上であり、さらに好ましくは0.3μm以上である。表面粗さRaは、日本工業規格（JIS B 0601-1994）に定められており、例えば表面粗さ計や走査型共焦点レーザー顕微鏡により測定することができる。本発明においては、活物質薄膜の表面粗さRaが、基板の表面粗さRaよりも0.1μm以上大きくなっている。表面に凹凸を有する基板上に厚みの薄い薄膜を堆積して形成すると、基板表面の凹凸形状を引き継ぎ薄膜の表面にも同様の凹凸が形成される。しかしながらこのような場合、薄膜の表面粗さRaは、基板の表面粗さRaと同程度であるか、あるいはそれよりも小さな値となる。本発明において、活物質薄膜の表面粗さRaは、基板の表面粗さRaよりも0.1μm以上大きな値となっている。従って、単に基板表面の凹凸形状を引き継ぐだけではなく、薄膜自体がより大きな凹凸を表面に有している。このような薄膜表面の凹凸は、表面に大きな凹凸を付与できる薄膜形成方法としたり、あるいは薄膜形成後に表面研磨やサンドブラストを行うことにより付与することができる。

【0009】本発明において、活物質薄膜の表面粗さRaは、0.2μm以上であることが好ましく、さらに好

ましくは0.2~1.2 $\mu\text{m}$ である。一般に表面粗さRaが大きい方が良好な充放電サイクル特性が得られる。

【0010】また、本発明においては、活物質薄膜の(表面積/正射影投影面積)の比が1.5以上であることが好ましく、さらに好ましくは1.5~8程度である。この値が大きいほど活物質薄膜の表面に多くのかつ大きな凹凸が形成されていることになる。正射影投影面積とは、薄膜を上方から投影したときの面積である。

(表面積/正射影投影面積)の比は、例えば走査型共焦点レーザー顕微鏡などにより測定することができる。

【0011】本発明において、活物質薄膜を基板上に形成する方法は、基板上に活物質薄膜を堆積して形成することができる方法であれば特に限定されるものではないが、例えば、電解めっき法、無電解めっき法、スパッタリング法、及び蒸着法が挙げられる。蒸着法としては、CVD法や真空蒸着法などが挙げられる。特に、めっき法によれば、表面に大きな凹凸を有する薄膜を形成することが容易であるので、好ましい。めっき法としては、上述のように電解めっき法及び無電解めっき法がある。表面に大きな凹凸を形成するめっき法としては、いわゆる無光沢めっきが知られている。このような無光沢めっき用のめっき液は、市販品などとして容易に入手することができる。

【0012】また、電解めっき法により活物質薄膜を形成する場合には、めっきの際の電流密度などを変化させたり、あるいは2段階でめっきを行うなどの方法により表面に大きな凹凸を形成することができる。

【0013】本発明における活物質薄膜の表面形状については特に限定されるものではないが、実施例における図1、2、4、及び5に示すような角錐状の凸部を有する表面形状であることが好ましい。

【0014】本発明における活物質薄膜は、Liと合金化する金属を主成分としている。Liと合金化する金属としては、錫、ケイ素、アルミニウム、ゲルマニウムなどが挙げられる。めっき法により形成する薄膜としては、錫または錫合金が好ましい。錫合金としては、Sn-Pb、Sn-Co、Sn-Inなどが挙げられる。錫または錫合金からなる活物質薄膜を形成する場合、薄膜中に、特に薄膜の表面に酸化錫が存在していることが好ましい。酸化錫が存在することにより、電解液との反応を抑制し、さらに充放電サイクル特性を向上させることができる。

【0015】本発明において用いる基板は、Liと合金化しない金属からなる基板である。Liと合金化しない金属とは、具体的にはLiと固溶体や金属間化合物を形成しない化合物が挙げられる。具体的には、Liと二元状態図で合金状態が存在しない金属である。このような金属としては、例えば、Cu、Fe、Ni、Co、Mo、W、Taなどが挙げられる。また基板は、集電体としても機能させることができる。二次電池の体積当りの

エネルギー密度を高めるためには、基板はできるだけ薄いことが好ましく、従って金属箔であることが好ましい。

【0016】また、活物質薄膜として錫または錫合金からなる薄膜を用いる場合、基板は銅から形成されていることが好ましい。従って銅箔であることが好ましい。銅箔としては、表面粗さRaが大きな銅箔である、電解銅箔であることが好ましい。

【0017】本発明において、基板の表面粗さRaは、特に限定されるものではないが、0.01~2 $\mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。基板の厚みは、体積当り及び重量当りのエネルギー密度を考慮すれば、50 $\mu\text{m}$ 程度以下であることが好ましい。

【0018】また、基板の表面粗さRaと局部山頂の平均間隔Sは、 $100Ra \geq S$ の関係を有することが好ましい。本発明においては、基板と活物質薄膜の界面に、基板成分と活物質成分の混合相が形成されていることが好ましい。このような混合相を形成することにより、基板に対する活物質薄膜の密着性を高めることができ、充放電サイクル特性をさらに向上させることができる。この混合相は、活物質薄膜成分と基板成分の金属間化合物から形成されていてもよいし、固溶体から形成されていてもよい。混合相が金属間化合物から形成されるか、固溶体から形成されるかは、活物質成分及び基板成分の種類や組成比、あるいは混合相の形成条件等により定まる。

【0019】上記混合相は、活物質薄膜を形成した後、熱処理することにより形成することができる。熱処理の温度や時間、及び熱処理の雰囲気等により混合相の厚みや形態を制御することができる。例えば、活物質薄膜が錫を主成分としており、基板が銅から形成されている場合には、例えば、160~240 $^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度で真空中に熱処理することにより混合相を形成することができる。

【0020】本発明のリチウム二次電池は、上記本発明のリチウム二次電池用電極からなる負極と、正極と、非水電解質とを備えることを特徴としている。本発明のリチウム二次電池に用いる電解質の溶媒は、特に限定されるものではないが、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ピニレンカーボネートなどの環状カーボネートと、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの鎖状カーボネートとの混合溶媒が例示される。また、前記環状カーボネートと1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタンなどのエーテル系溶媒との混合溶媒も例示される。また、電解質の溶質としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ など及びそれらの混合物が例示され

10

20

30

40

50

る。さらに電解質として、ポリエチレンオキシド、ポリ  
アクリロニトリルなどのポリマー電解質に電解液を含浸  
したゲル状ポリマー電解質や、 $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_3\text{N}$ などの  
無機固体電解質が例示される。本発明のリチウム二次電  
池の電解質は、イオン導電性を発現させる溶媒としての  
 $\text{Li}$ 化合物とこれを溶解・保持する溶媒が電池の充電時  
や放電時あるいは保存時の電圧で分解しない限り、制約  
なく用いることができる。

【0021】本発明のリチウム二次電池の正極活物質と  
しては、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ などのリチウム含有遷移金属酸化物や、  
 $\text{MnO}_2$ などのリチウムを含有していない金属酸化物が  
例示される。また、この他にも、リチウムを電気化学的  
に挿入・脱離する物質であれば、制限なく用いることが  
できる。

【0022】

\*

【表1】

物質名	濃度
硫酸第一スズ	$13\text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$
有機酸	0.8N
添加剤(日鉱メテレーティング社製)	$30\text{ cm}^3 \cdot \text{dm}^{-3}$

【0026】

※ ※ 【表2】

物質名	濃度
ハウフッ化スズ	$200\text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$
ハウフッ化水素酸	$150\text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$
ハウ酸	$25\text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$
ペプトン	$5\text{ cm}^3 \cdot \text{dm}^{-3}$

【0027】

★30★ 【表3】

物質名	濃度
硫酸第一スズ	$15\text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$
硫酸(98%)	$170\text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$
添加剤(日鉱メテレーティング社製)	$50\text{ cm}^3 \cdot \text{dm}^{-3}$

【0028】また、熱処理によって錫と銅の混合相を形  
成した場合についても検討するため、本発明電極a1、  
本発明電極b1、及び比較電極c1を、それぞれ200  
℃で24時間真空下に熱処理し、それぞれ本発明電極a  
2、本発明電極b2、及び比較電極c2とした。

【0029】上記各電極の活物質薄膜の表面を後述の走  
査型共焦点レーザー顕微鏡で観察した。図1、図2、及  
び図3は、それぞれ本発明電極a1、本発明電極b1、  
比較電極c1の活物質薄膜の表面を示す走査型共焦点レ  
ーザー顕微鏡写真である。図4、図5、及び図6は、そ  
れぞれ本発明電極a2、本発明電極b2、及び比較電極  
c2の活物質薄膜表面を示す走査型共焦点レーザー顕微  
鏡写真である。倍率はいずれも2000倍である。

【0030】【活物質薄膜表面の表面粗さRa等の測  
定】以上のようにして作製した各電極について、活物質

\* 【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例に基づいて  
さらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら  
限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲に  
おいて適宜変更して実施することが可能なものである。

【0023】【電極の作製】厚み18 $\mu\text{m}$ の電解銅箔  
(表面粗さ $R_a=0.29\mu\text{m}$ )の上に、電解めっき法  
により、厚み2 $\mu\text{m}$ の錫薄膜を形成した。陽極として錫  
を用い、めっき浴としては、表1、表2、及び表3に示  
す組成のものを用いた。

【0024】表1に示す組成のめっき浴を用いたものを  
本発明電極a1とし、表2に示す組成のめっき浴を用い  
たものを本発明電極b1とし、表3に示す組成のめっき  
浴を用いたものを比較電極c1とした。表1に示す組成  
のめっき浴及び表2に示す組成のめっき浴は、いわゆる  
無光沢めっきに用いられるめっき浴である。

【0025】

【表1】

薄膜(錫薄膜)表面の表面粗さ $R_a$ 、最大高さ $R_y$ 、及  
び薄膜表面の表面積を、走査型共焦点レーザー顕微鏡  
(オリンパス光学工業社製、OLS1100、光源Ar  
レーザー(488nm)、カットオフ1/5)を用いて  
測定した。測定条件は対物レンズ100倍とし、測定範  
囲128×96 $\mu\text{m}$ とした。

【0031】表面粗さ $R_a$ 、最大高さ $R_y$ の測定線分  
は、20mm×20mmの試料を9等分し、各部分の中  
央において、図7に示すように、O、X、及びYの3点  
を選び、O-X及びO-Yの線分を測定した。

【0032】活物質薄膜の(表面積/正射影投影面積)  
の比率は、同様にO-X-Yで囲まれる三角形の面内の  
活物質薄膜の表面積と、O-X-Yの三角形の面積から  
求めた。

【0033】なお、表面粗さ $R_a$ 及び最大高さ $R_y$ は、

日本工業規格(JIS B 0601-1994)に準拠して測定した。表面粗さRa及び最大高さRyは合計18個の測定結果を平均し、平均値を表4及び表5に示した。また、(活物質薄膜の表面粗さRa)-(基板の表面粗さRa=0.29 $\mu$ m)の値を算出し、表4及び表5に示した。また、(表面積/正射影投影面積)の比についても、合計9個の測定結果の平均値を表4及び表5に示した。

【0034】〔電解液の作製〕エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比1:1の混合溶媒にLiPF<sub>6</sub>を1モル/リットル溶解させて電解液を作製した。

【0035】〔ピーカーセルの作製〕上記各電極を2cm×2cmの大きさに切り取ったものを作用極として用い、図8に示すようなピーカーセルを作製した。図8に示すように、ピーカーセルは、容器1内に入れられた電解液中に、対極3、作用極4、及び参照極5を浸漬する\*

\*ことにより構成されている。電解液2としては、上記電解液を用い、対極3及び参照極5としてはリチウム金属を用いた。

【0036】〔サイクル特性の測定〕上記のようにして作製したピーカーセルを、それぞれ25℃にて0.2mAで0V(vs. Li/Li<sup>+</sup>)まで定電流充電を行い、その後0.2mAで2V(vs. Li/Li<sup>+</sup>)まで定電流放電を行い、これを1サイクルとして、10サイクルまで充放電を行い、以下の式に定義される容量維持率を求めた。表4及び表5に結果を示す。なお、ここでは、作用極の還元を充電とし、作用極の酸化を放電としている。

【0037】容量維持率(%)=(10サイクル目の放電容量/1サイクル目の放電容量)×100

【0038】

【表4】

	本発明電極a1	本発明電極b1	比較電極c1
活物質薄膜 表面粗さRa ( $\mu$ m)	0.65	0.41	0.08
活物質薄膜Ra -基板Ra ( $\mu$ m)	0.36	0.12	-0.21
活物質薄膜 最大高さRy ( $\mu$ m)	4.70	3.31	0.75
表面積/ 正射影投影面積	2.01	2.95	1.04
容量維持率(%)	40	28	19

【0039】

※30※【表5】

	本発明電極a2	本発明電極b2	比較電極c2
活物質薄膜 表面粗さRa ( $\mu$ m)	0.69	0.41	0.14
活物質薄膜Ra -基板Ra ( $\mu$ m)	0.40	0.12	-0.15
活物質薄膜 最大高さRy ( $\mu$ m)	5.11	3.44	1.10
表面積/ 正射影投影面積	2.19	3.05	1.06
容量維持率(%)	90	73	54

【0040】表4及び表5から明らかなように、(活物質薄膜の表面粗さRa)-(基板の表面粗さRa)の値が0.1 $\mu$ m以上である本発明電極a1、b1、a2、及びb2は、比較電極c1及びc2に比べ、良好な容量維持率を示しており、充放電サイクル特性に優れていることがわかる。これは活物質の表面が十分に粗いので、活物質表層において活物質がLiと反応して膨張収縮する際に加わる応力を緩和し、活物質の割れを制御するこ

とができたためと考えられる。この結果、活物質層表面の劣化を抑制することができ、充放電サイクル特性が向上したと考えられる。

【0041】また、表4に示す結果と表5に示す結果との比較から、熱処理により活物質薄膜と基板との界面に混合相を形成することにより、充放電サイクル特性が向上することがわかる。なお、混合相においては錫と銅の金属間化合物が形成されていることを確認した。

【0042】

【発明の効果】本発明によれば、放電容量が大きく、かつ充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池用電極とすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明電極a1の活物質薄膜の表面状態を示す走査型共焦点レーザー顕微鏡写真（倍率2000倍）。

【図2】本発明電極b1の活物質薄膜の表面状態を示す走査型共焦点レーザー顕微鏡写真（倍率2000倍）。

【図3】比較電極c1の活物質薄膜の表面状態を示す走査型共焦点レーザー顕微鏡写真（倍率2000倍）。 10

【図4】本発明電極a2の活物質薄膜の表面状態を示す走査型共焦点レーザー顕微鏡写真（倍率2000倍）。

【図5】本発明電極b2の活物質薄膜の表面状態を示す\*

\* 走査型共焦点レーザー顕微鏡写真（倍率2000倍）。

【図6】比較電極c2の活物質薄膜の表面状態を示す走査型共焦点レーザー顕微鏡写真（倍率2000倍）。

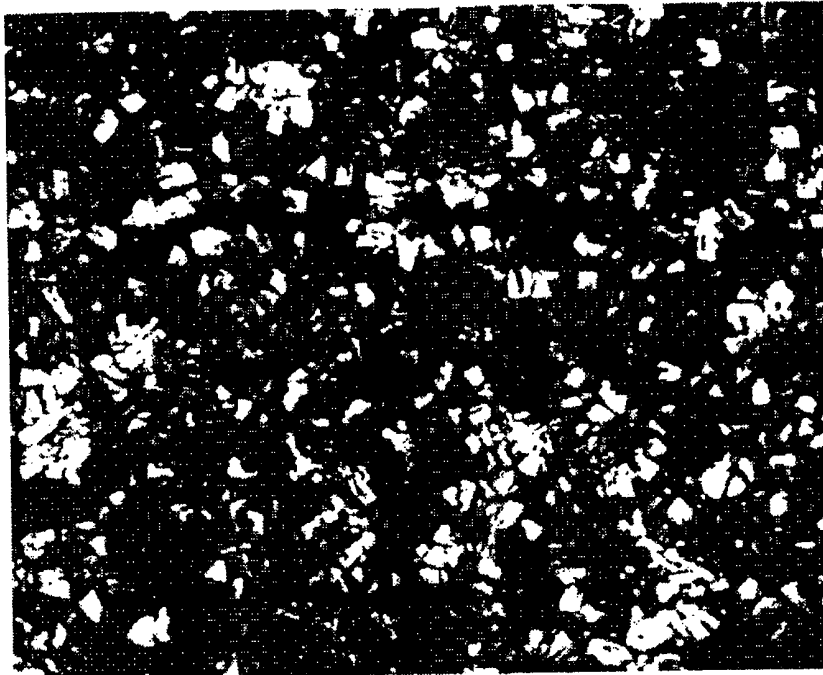
【図7】活物質薄膜表面の測定箇所を説明するための平面図。

【図8】本発明の実施例において作製したピーカーセルを示す模式的断面図。

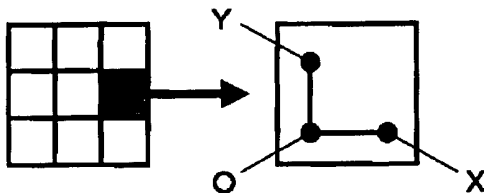
【符号の説明】

- 1…容器
- 2…電解液
- 3…対極
- 4…作用極
- 5…参照極

【図1】

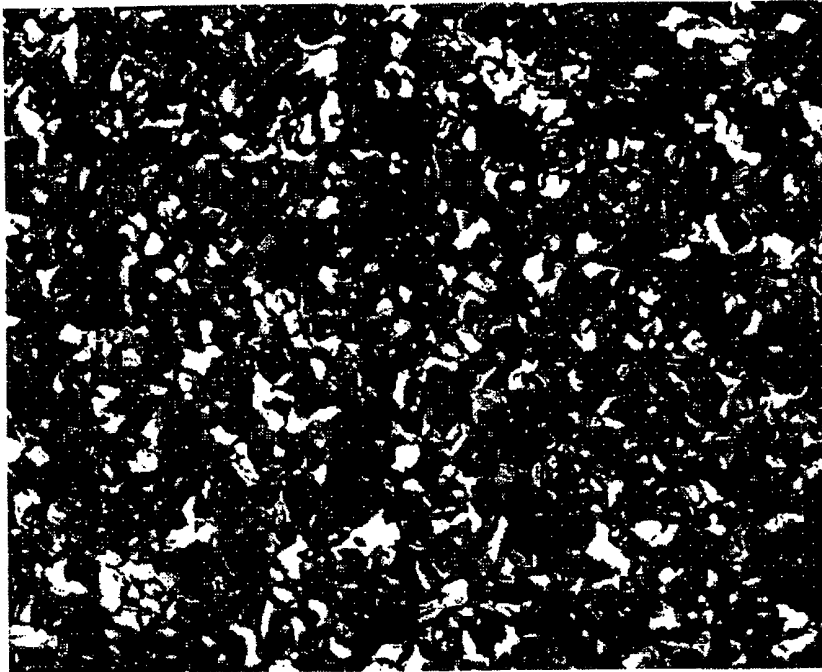


【図7】

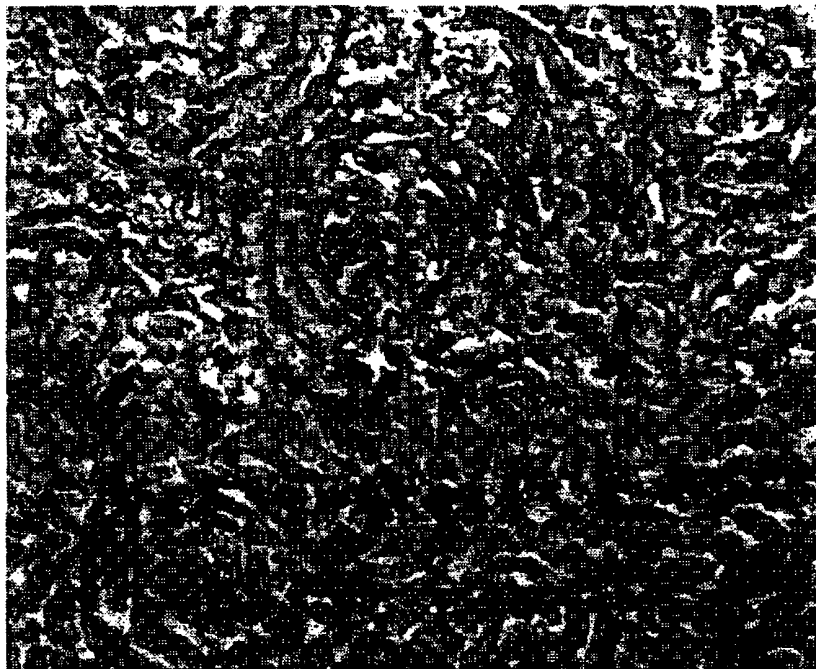




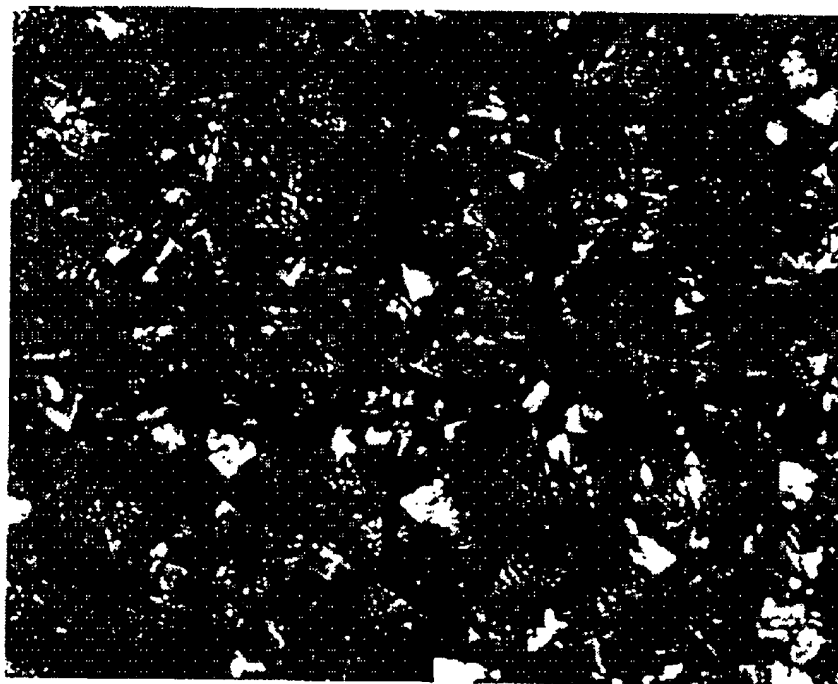
【図2】



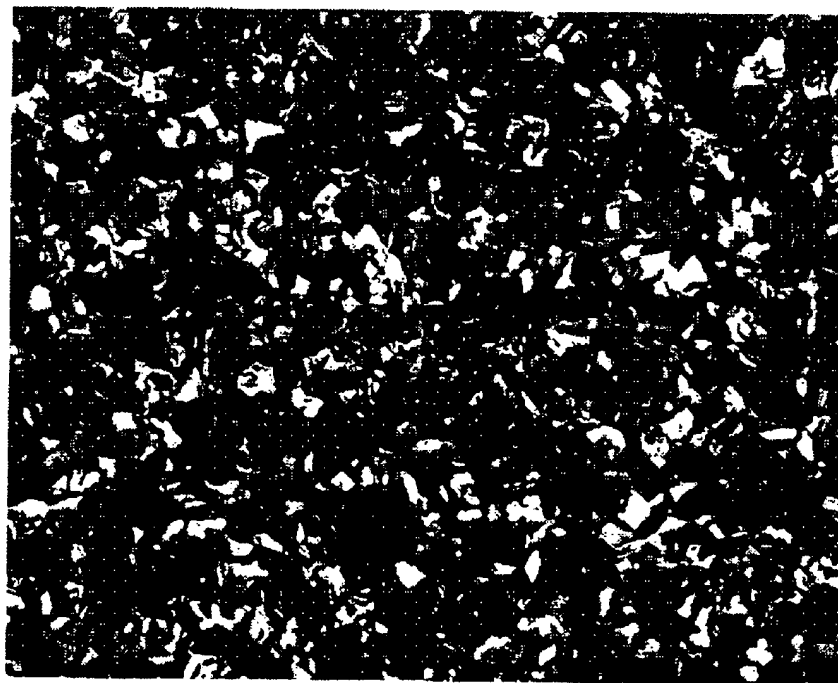
【図3】



【図4】



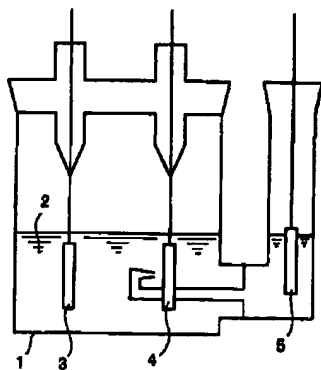
【図5】



【図6】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 藤本 正久  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内  
(72)発明者 藤谷 伸  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72)発明者 神野 丸男  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

F ターム(参考) SH017 AA03 BB16 CC01 DD05 EE01  
SH029 AJ03 AJ05 AK02 AK03 AL12  
AM03 AM04 AM07 HJ00  
SH050 AA07 AA08 BA16 CA05 CA08  
CA09 CB12 DA03 DA04 DA07  
FA18 GA02 GA24 HA00